

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO
09/965826
10/01/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 2月 2日

出願番号
Application Number:

特願2001-026396

出願人
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 8月24日

特許庁長官
Director
of the
Japan
Patent
Office

及川耕造

【書類名】 特許願

【整理番号】 0009514

【提出日】 平成13年 2月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、画像形成方法及び画像形成装置

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 中井 洋志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 岩本 康敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 佐々木 文浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 樋口 博人

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013479

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808573

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、画像形成方法及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、板状に加圧成形した際の表面摩擦係数が、0.20 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 該離型剤として、カルナウバワックス、モンタンワックス、酸化ライスワックスの少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 該離型剤の含有量が、トナー中の結着樹脂に対して 5 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 トナーバインダー中に分散させる前の該離型剤の体積平均粒径が、10～300 μm であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 該トナー中に含まれる結着樹脂が、非線状ポリエステル樹脂 (A) と、線状ポリエステル樹脂 (B) と、縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーを含む混合物を用い、同一反応容器中で縮重合反応と付加重合反応を並行反応して行うことにより得られる樹脂 (C) を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 該樹脂 (A) と樹脂 (B) と樹脂 (C) の軟化点 (T_m) およびガラス転移点 (T_g) が下記式を満足することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

$$T_m(A) > T_m(C) > T_m(B)$$

$$|T_g(A) - T_g(B)| < 10 \quad (^\circ\text{C})$$

$$30 \leq T_m(A) - T_m(B) \leq 60 \quad (^\circ\text{C})$$

【請求項 7】 該非線状ポリエステル樹脂 (A) の酸価が 20～70 mg K

を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 該トナーに添加される添加剤の母体被覆率が、20%以上であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 該トナーの添加剤が、少なくとも 2 種類の無機微粒子からなることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 該 2 種類の無機微粒子が、シリカ及び酸化チタンであることを特徴とする請求項 9 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】 該 2 種類の無機微粒子の平均一次粒子径が、異なっていることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】 該 2 種類の無機微粒子のうち、平均一次粒子径の小さい無機微粒子の添加量が、平均一次粒子径の大きい無機微粒子の添加量より多いことを特徴とする請求項 11 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 13】 該 2 種類の無機微粒子のうち、1 種の平均一次粒子径が 0.03 μ m 以下であり、別の 1 種の平均一次粒子径が 0.2 μ m 以下であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 14】 該 2 種類の無機微粒子のうち少なくとも 1 種が、有機系シラン化合物で処理された疎水性無機微粒子であることを特徴とする請求項 9～13 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 15】 該トナーの重量平均粒径が 6.0～10.5 μ m であり、かつ 5 μ m 以下を 10～70 個数%含有することを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の画像形成方法を有する画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用トナー、及びそれをを用いた画像形成方法、画像形成装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真法、静電印刷法、静電記録法などで形成される静電潜像は、乾式法の場合、一般に結着樹脂及び着色剤を主成分とする乾式トナーで現像後、コピー用紙上に転写、定着される。トナー像の定着法としては種々あるが、熱効率が高いこと及び高速定着が可能であることから、熱ローラ定着方式が広く採用されている。ただ、このような熱定着方式においては、定着時にトナー像の一部が熱ローラの表面に付着し、これがコピー用紙上に転移して地汚れを起こす、いわゆるオフセット現象を生じ易いという難点がある。そこで、このオフセット現象の発生を防止するために、トナーにワックス等の離型剤を含有せしめる方法が知られており、例えば特開昭51-143333、同57-148752、同58-97056、同60-247250号公報には離型剤として固形シリコンワニス、高級脂肪酸、高級アルコール、各種ワックス等を添加することが提案されている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、トナー中にこのような離型剤を含有した場合には、現像中に離型剤がトナーから遊離して感光体や現像スリーブに付着する、いわゆるフィルミングが発生しやすい。こうしたフィルミングはコピープロセスの繰り返しにより次第に成長し、程度がひどくなるとハーフトーン画像上に白帯となって現れる。従って、離型剤を含有するトナーに関してはオフセットとフィルミングの両立が課題であり、長期に渡って安定した画像品質を得るためには、特にトナー中の離型剤に着目した改善策が必要とされてきた。

【 0 0 0 4 】

このような問題点を解消するために、従来から様々な方法が提案されており、例えば特開平5-173354号公報では離型剤の物性値、添加量、種類などを規定、また特開平6-161144号公報では離型剤のトナー中における分散形

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらいずれの方法でもフィルミングに対する効果は十分でな

く、特に実機内で機械的負荷を被った場合に著しく効果が低減し、経時でフィルミングが発生しやすくなってしまう。従って、実機内での繰り返し使用による機械的負荷がかけられた場合にも、長期に渡ってフィルミングを抑制でき、かつオフセットの発生が抑制された技術の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上の問題点に鑑み、実機内での繰り返し使用による機械的負荷がかけられた場合にも、長期に渡ってフィルミングを抑制でき、かつオフセットの発生が抑制された静電荷像現像用トナー、及びそれを用いた画像形成方法、画像形成装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前述のようなフィルミング現象を抑制するため、離型剤の表面露出量に着目し種々の検討を行ってきた。特に従来技術にはない、実機内での負荷も考慮したフィルミング防止対策について検討を重ねた結果、板状に加圧成形したトナー表面物性を規定することにより、実機内でトナーに負荷がかけられた場合にも、長期にわたってフィルミング現象を防止できることを見出し本発明に至った。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0008】

本発明によれば、

- (1) 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、板状に加圧成形した際の表面摩擦係数が、0.20以上であること
- (2) 該離型剤として、カルナウバワックス、モンタンワックス、酸化ライスワックスの少なくとも1種を含有すること
- (3) 該離型剤の含有量が、トナー中の結着樹脂に対して5重量%以下であること
- (4) トナーバインダー中に分散させる前の該離型剤の体積平均粒径が、 $0.1 \sim 3.00 \mu m$ であること

【 0 0 0 9 】

(5) 該トナー中に含まれる結着樹脂が、非線状ポリエステル樹脂 (A) と、線状ポリエステル樹脂 (B) と、縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーを含む混合物を用い、同一反応容器中で縮重合反応と付加重合反応を並行反応して行うことにより得られる樹脂 (C) を含有すること

【 0 0 1 0 】

(6) 該樹脂 (A) と樹脂 (B) と樹脂 (C) の軟化点 (T_m) およびガラス転移点 (T_g) が下記式を満足すること

$$T_m (A) > T_m (C) > T_m (B)$$

$$| T_g (A) - T_g (B) | < 10 \quad (^\circ\text{C})$$

$$30 \leq T_m (A) - T_m (B) \leq 60 \quad (^\circ\text{C})$$

【 0 0 1 1 】

(7) 該非線状ポリエステル樹脂 (A) の酸価が $20 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつ線状ポリエステル樹脂 (B) の酸価が $7 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ であること

(8) 該トナーに添加される添加剤の母体被覆率が、 20% 以上であること

(9) 該トナーの添加剤が、少なくとも2種類の無機微粒子からなること

(10) 該2種類の無機微粒子が、シリカ及び酸化チタンであること

(11) 該2種類の無機微粒子の平均一次粒子径が、異なっていること

【 0 0 1 2 】

(12) 該2種類の無機微粒子のうち、平均一次粒子径の小さい無機微粒子の添加量が、平均一次粒子径の大きい無機微粒子の添加量より多いこと

(13) 該2種類の無機微粒子のうち、1種の平均一次粒子径が $0.03 \mu\text{m}$ 以下であり、別の1種の平均一次粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下であること

【 0 0 1 3 】

(14) 該2種類の無機微粒子のうち少なくとも1種が、有機系シラン化合物

で被覆された無機微粒子

を特徴とする静電荷像現像用トナー、及び
(15) 該トナーの重量平均粒径が $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であり、かつ $0.5 \mu\text{m}$ 以下の $10 \sim 70$ 個数%含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー、及び

【0014】

(16) 上記(1)～(15)に記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法

(17) 上記(16)に記載の画像形成方法を有する画像形成装置が提供される。

【0015】

本発明においては、キャリアとトナーを混合した二成分現像剤として用いても、或いはトナー単独の一成分現像剤として用いても良い。

【0016】

本発明におけるトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤よりなる混合物を、熱ロールミルで熔融混練した後、冷却固化せしめ、これを粉碎分級して得られる母体粒子に、添加剤をヘンシェルミキサー等で混合付着させることによって得られる。

【0017】

本発明において使用されるトナーの特徴は、板状に加圧成形した際の表面摩擦係数が0.20以上、より好ましくは0.20以上0.40以下の値となることである。本発明が解決しようとするフィルミング現象は、トナー中の離型剤が繰り返し使用時に感光体表面やスリーブ上に転移するものであり、この問題を解決するためにはトナー表面に露出している離型剤量をコントロールする必要がある。

【0018】

本発明において使用される離型剤としては、公知のもの全てが使用できるが、特にカルナウバワックス、モンタンワックス、及び酸化ライスワックスを単独又は組み合わせて使用することが好ましい。カルナウバワックスとしては、微結晶のものが良く、酸価が5以下であり、トナーバインダー中に分散した時の粒子径が1 μ m以下の粒径であるものが好ましい。モンタンワックスについては、一般結晶であり、酸価が10以下であることが好ましい。酸化ライスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものであり、その酸価は、10～30が好ましい。

その他の離型剤としては、固形シリコンワニス、高級脂肪酸高級アルコール、モンタン系エステルワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等、従来公知のいかなる離型剤をも混合して使用できる。

【0019】

これらの離型剤は一般に摩擦係数が低く、トナー表面に存在する割合が多いほどトナー表面の摩擦係数は低くなる。本発明においては、このようにトナー表面の摩擦係数を測定する手段として、トナーを板状に加圧成形し、その表面を測定する。このことは同時に、加圧することにより実機内の負荷を代用しており、繰り返し使用時における安定性についても知ることができる。摩擦係数の値が0.20未満の場合は、トナー表面に露出している離型剤量が多いためフィルミングが発生する。また、0.40を越える値になると離型剤本来の役割である離型性がやや不十分となるため、オフセットに関して定着装置側での対応が必要となる。尚、本発明における摩擦係数は、測定装置として協和界面科学社製の自動摩擦・摩耗解析装置DFPM-SS型を用い、接触子としてステンレスボールを用いた場合の静止摩擦係数の値である。

【0020】

また、これらの離型剤の使用量は、トナー樹脂成分に対して1～10重量部の範囲が一般的であるが、本発明においては5重量部以下、より好ましくは1～5重量部が良い。1重量部未満の場合は離型剤としての効果が十分でなく、5重量部を超えた場合はトナー表面への離型剤の露出量が多くなるため、フィルミングが発生しやすくなる。

【0021】

また、トナーバインダー中に分散させる前の離型剤の体積平均粒径は10～800 μm が一般的であるが、本発明においては特に10～300 μm が好ましい。300 μm を超えた場合、トナーバインダー中の分散径が大きくなることから、離型剤の一部がトナー表面に露出しやすくなる。尚、粒径の測定は堀場製作所

【0022】

また、本発明において用いられるトナーの結着樹脂としては、従来からトナー

用結着樹脂として使用されてきたものの全てが適用されるが、特に非線状ポリエステル樹脂（A）と、線状ポリエステル樹脂（B）と、縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーを含む混合物を用い、同一反応容器中で縮重合反応と付加重合反応を並行反応して行うことにより得られる樹脂（C）（以下、ハイブリッド樹脂と記載）とを含有することにより、更に離型剤の分散性が好ましくなり、フィルミングに対する効果が向上すると同時に、幅広い定着可能温度域が得られる。

【0023】

また特に、該樹脂（A）と樹脂（B）とハイブリッド樹脂（C）の軟化点（ T_m ）が下記式を満足した場合、更なる定着可能温度幅を高めることが可能となる。

$$T_m(A) > T_m(C) > T_m(B)$$

$$T_m(A) \geq 135^{\circ}\text{C}$$

$$30 \leq T_m(A) - T_m(B) \leq 60$$

【0024】

また特に、非線状ポリエステル樹脂（A）の酸価 $20 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ 以上であり、かつ線状ポリエステル樹脂（B）の酸価 $8 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ である場合に、低温定着性に優れる。これは、酸価を高くすることで、紙と樹脂との相容性がよくなりさらなる低温定着化が図れたためと考えられる。 70 mg KOH/g を超える場合は、空气中水分の影響を受けやすく、トナー帯電量がやや低くなってしまう。

【0025】

次に本発明のトナーに用いられる結着樹脂の材料について、更に詳細に説明する。

本発明で特に好ましく用いられるポリエステル樹脂としては、多価ヒドロキシ化合物と多塩基酸との縮重合によって得られるポリマーである。多価ヒドロキシ

レングリコール、フロヒレングリコール等のグリコール類、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン等の2つのヒドロキシル基を含有する脂環式化合

物、ビスフェノール A 等の 2 価フェノール化合物等を挙げることができる。また、多価ヒドロキシ化合物には、ヒドロキシル基を 3 個以上含むものが包含される。

【0026】

多塩基酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、マロン酸等の 2 価カルボン酸の他、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸等の 3 価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることができる。ここで、ポリエステル樹脂のガラス転移温度 T_g は熱保存性の関係から 55°C 以上がよく、より好ましくは 60°C 以上が良い。

【0027】

これら多価ヒドロキシ化合物と多塩基酸との縮重合反応においては、反応原料等の相違によって、得られるポリエステル樹脂は非線状の構造を有するポリマーとなる場合と、線状の構造を有するポリマーとなる場合がある。本発明においては、非線状ポリエステル樹脂 (A) と線状ポリエステル樹脂 (B) の両方を使用するものである。

【0028】

本明細書で言う非線状ポリエステル樹脂とは実質的な架橋構造を有するポリエステル樹脂を意味し、線状ポリエステル樹脂とは架橋構造を実質的に有しないポリエステル樹脂を意味する。

【0029】

本発明で用いるハイブリッド樹脂としては、例えば上記記載のポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアミドからなる群より選ばれる 1 種以上が用い

られるものであれば、特に限定されるものではない。

【0030】

ポリエステル・ポリアミド、ポリアミドの原料モノマーとしては、上記モノマー原料以外に、アミド成分を形成するモノマーとして、例えば、エチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン、6-アミノカプロン酸、 ϵ -カプロラクタム等のアミノカルボン酸等が挙げられる。

【0031】

本発明に用いられる付加重合系樹脂の原料モノマーとしては、ラジカル重合によりビニル系樹脂を得るものが代表的であるが、特に限定されるものではない。ビニル系樹脂を形成する上で使用される単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、ビニルナフタレン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、酢酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル類、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸アミル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸及びそのエステル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のエチレン性モノカルボン酸置換体、マレイン酸ジメチル等のエチレン性ジカルボン酸及びその置換体、例えばビニルメチルケトン等のビニルケトン類が挙げられる。また、必要に応じて架橋剤を添加することができる。付加重合系モノマーの架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸シアリルなど、一般の架橋剤を用いることができる。

【 0 0 3 2 】

これら架橋剤の使用量は、付加重合系樹脂の原料モノマー 1 0 0 部を基準として、0. 0 5 ~ 1 5 重量部より好ましくは 0. 1 ~ 1 0 重量部である。0. 0 5 重量部未満の場合は架橋剤の効果がない。1 5 重量部を超える場合、熱による溶解が困難となり、熱を用いて定着する際にトナーが定着不良となる。

【 0 0 3 3 】

また、付加重合系樹脂の原料モノマーを重合させる際に重合開始剤を使用する。例えば、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、その他のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、又は、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物重合開始剤が挙げられる。これらは、重合体の分子量および分子量分布を調節する目的で二種類以上の重合開始剤を混合して使用することもできる。重合開始剤の使用量は、付加重合系樹脂の原料モノマー 1 0 0 部を基準として、0. 0 5 ~ 1 5 重量部、より好ましくは 0. 5 ~ 1 0 重量部である。

【 0 0 3 4 】

本発明においては、縮重合系樹脂と付加重合系樹脂が化学的に結合された樹脂を得るため、両樹脂のモノマーのいずれとも反応しうる化合物を用いて重合するのが好ましい。このような両反応性モノマーとしては、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸ジメチル等の化合物が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

両反応性モノマーの使用量は、付加重合系樹脂の原料モノマー 1 0 0 部を基準として、2 ~ 2 0 重量部、好ましくは 3 ~ 1 0 重量部である。2 重量部より少ないと着色剤や帯電制御剤の分散が悪くかぶりなどの画像品質が悪化した。2 0 重量部より多いと樹脂がゲル化してしまう不具合があった。

【 0 0 3 6 】

はなく、それぞれの反応温度、時間を選択して、独立に反応の進行を完了することができる。

【 0 0 3 7 】

例えば、反応容器中にポリエステル樹脂の縮重合系原料モノマーの混合物中に、ビニル系樹脂の付加重合系原料モノマーおよび重合開始剤からなる混合物を滴下してあらかじめ混合し、まずラジカル反応によりビニル系樹脂からなる重合反応を完了させ、次に反応温度を上昇させることにより縮重合反応によりポリエステル樹脂からなる縮重合反応を完了させる方法がある。この方法により、反応容器中で独立した2つの反応を並行して進行させることにより、2種の樹脂を効果的に分散させることが可能である。

【 0 0 3 8 】

本発明においては、更にトナー中の樹脂成分として、上記記載の樹脂以外の樹脂を、トナーの性能を損なわない範囲で併用しても構わない。この場合の使用可能な樹脂としては、例えばポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、石油系樹脂、水素添加された石油系樹脂等が挙げられるが、これらに限定はされない。これらの樹脂は単独使用に限らず、二種以上併用することもできる。また、これらの製造法も特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれも利用できる。

【 0 0 3 9 】

また、着色剤としては、トナー用として公知のものがすべて使用できる。黒色の着色剤としては、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等が使用できる。シアンの着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、メチルレンブルー、ビクトリアブルー、メチルバイオレット、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー等が使用できる。マゼンタの着色剤としては、例えばローダミン6Gレーキ、ジメチルキナクリドン、ウォッチングレッド、ローズベンガル、ローダミンB、アリザリンレーキ等が使用できる。イエローの着色剤としては、例えばクロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンオレンジ、キノリンイエロー、タート

【 0 0 4 0 】

更に、これらのトナーは、より効率的に帯電を付与するために、少量の帯電付

与剤、例えば染顔料、極性制御剤などを含有することができる。極性制御剤としては、例えばモノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のC o、C r又はF e等の金属錯体、有機染料、四級アンモニウム塩等がある。

【 0 0 4 1 】

本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用することができる。含有させる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物などが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

これらの強磁性体は平均粒径が0. 1 ~ 2 μ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20 ~ 200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40 ~ 150重量部である。

【 0 0 4 3 】

更に本発明においては、これらの母体粒子に添加剤として公知の無機微粒子を用いることができ、更には少なくとも2種類の無機微粒子を添加することがより好ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明においては、これらの添加剤を、母体粒子に対して20%以上の被覆率となるように添加することが望ましい。このことにより、多少表面に露出している離型剤成分を添加剤が包み込む、或いは感光体やスリーブ表面等にわずかに付着したフィルミング成分を添加剤が削り取ると考えられ、本発明の効果が更に良好に発揮される。尚、本発明で言う被覆率とは、トナー表面を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)等で観察した写真について画像処理を行い、写真中の

は、表 1 に示す通り、 μ m 単位で測定したものである。

【 0 0 4 5 】

本発明のトナーに添加する無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げることができるが、中でも本発明においてはシリカ、酸化チタンの２種を用いることにより、適度な摩耗性があり、フィルミングに対して有利であると同時に帯電安定性の優れたトナーとして機能させることができ、より好ましい。

【 0 0 4 6 】

更に本発明においては、上記２種の平均一次粒子径が異なっていることが望ましい。これらの添加剤は、現像プロセスにおける負荷によりトナー中に次第に埋没することが知られているが、２種の粒径が異なっている場合には、粒径の大きい方の無機微粒子がトナー表面と感光体やキャリア表面との接触の際にスペーサーの役割を果たし、粒径の小さい方の無機微粒子がトナー表面へ埋没することを防止する役割がある。従って、初期状態における添加剤のトナー表面被覆状態が長期にわたって維持され、本発明におけるフィルミング抑制効果をより持続することができる。また、粒径の大きい方の添加剤量が少なく、粒径の小さい方の添加剤量が多いほど、経時でのトナー特性変化が小さくなる。これは粒径の大きいトナーから先に埋没が進行するためであると考えられる。

【 0 0 4 7 】

更に、本発明に用いる無機微粒子は、流動性付与の面から少なくとも一つは平均一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ より大きいと流動性不良によりトナー帯電が不均一となり、トナー飛散や地汚れが発生しやすくなる。

【 0 0 4 8 】

更に、本発明に用いる無機微粒子は、流動性付与の面から少なくとも一つは平均一次粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。併用して用いる平均一次粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の無機微粒子によりある程度の流動性が得られるが、それでも平均一次粒子径が $0.2\mu\text{m}$ より

大きい無機微粒子を用いると、前述のように流動性不良によりトナー帯電が不均一となり、トナー飛散や地汚れ等の異常画像を引き起こす要因となりやすい。

【 0 0 4 9 】

また本発明に用いる無機微粒子の少なくとも 1 種が有機系シラン化合物で処理された疎水性無機微粒子であることにより、環境安定性に優れ、かつ文字の中抜け等の画像欠陥の少ない高画質を達成でき、さらに好ましい。もちろん本発明に用いる無機微粒子 2 種の両方が疎水化処理されていても良い。

【 0 0 5 0 】

疎水化処理剤としては例えば、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルジクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、p-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、クロルメチルトリクロルシラン、p-クロルフェニルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン、オクチルトリクロルシラン、デシルトリクロルシラン、ノニルトリクロルシラン、(4-*t*-プロピルフェニル) トリクロルシラン、(4-*t*-ブチルフェニル) トリクロルシラン、ジペンチルジクロルシラン、ジヘキシルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジノニルジクロルシラン、ジデシルジクロルシラン、ジドデシルジクロルシラン、ジヘキサデシルジクロルシラン、(4-*t*-ブチルフェニル) オクチルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジデセニルジクロルシラン、ジノネニルジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロルシラン、ジ-3, 3-ジメチルペンチルジクロルシラン、トリヘキシルクロルシラン、トリオクチルクロルシラン、

トリクロルシラン、(4-*t*-プロピルフェニル) ジエチルクロルシラン、トリブチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン

、トリメトキシ（3，3，3-トリフルオロプロピル）シラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等の有機系シラン化合物やジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコーンオイル、 α メチルスチレン変性シリコーンオイル等のシリコーンオイル、その他シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが挙げられる。中でも有機系シラン化合物が好ましい。

【0051】

これら疎水化処理剤を前記無機微粒子に処理することにより、本発明に用いる疎水性無機微粒子が作成される。

【0052】

疎水化処理されたシリカ微粒子の商品名としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21（以上ヘキスト）やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（以上日本アエロジル）、TS530、TS720（以上キャボット）がある。

【0053】

また、具体的な表面処理された酸化チタン微粒子の商品名としては、アナターゼ型やルチル型の結晶性のものや無結晶性のものを使用することができ、T-8

以上デイカ）やS-T（チタニウム）（チタン工業）、S-T-T（チタニウム）（チタン工業）等がある。

【 0 0 5 4 】

尚、本発明に使用される無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば（株）大塚電子製のDLS-700やコールターエレクトロニクス社製のコールターN4により測定可能である。しかし有機系シラン化合物処理後の粒子の二次凝集を解離する事は困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合少なくとも100個以上の無機微粒子を観察しその長径の平均値を求める。

【 0 0 5 5 】

また、本発明においてはトナーの重量平均粒径が6.0～10.5 μm であり、かつ5 μm 以下を10～70個数%含有することがより好ましい。トナーの粒径分布がこの範囲内であれば、トナー母体への添加剤付着が均一となり易く、かつトナー母体から余剰な添加剤が遊離し難くなるため、本発明の効果をより長期にわたって維持することができる。

【 0 0 5 6 】

尚、本発明における粒度分布の測定は、米国コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターT A IIに個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピューター（NEC製）に接続して用いた。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液に調整した。測定方法としては、前記電解液50～100ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、試料を1～10mg加える。これを、超音波分散機で1分間の分散処理を行ない、別のビーカーに電解水溶液100～200mlを入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターカウンターT A -II型によりアパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて、個数を基準として2～40 μm の粒子の30000個の粒度分布を測定し、2～40 μm の粒子の体積分

布を算出し、2～40 μm の範囲の平均値を算出して、その平均値を求め、

前記サンプルの中央値をサンプルの代表値とする。を求め、

【 0 0 5 7 】

本発明において二成分現像剤を用いる場合のキャリアとしては、磁性を有した核体粒子に必要な応じて被覆層を設けたものが広く一般に用いられる。

【0058】

核体粒子としては従来より公知の磁性体が使用され、例えば鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属やマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金あるいは化合物等が挙げられる。

【0059】

また、被覆層に用いられる樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン及びクロロスルホン化ポリエチレン；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばポリスチレン、アクリル樹脂（例えばポリメチルメタクリレート）、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン；塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体；スチレン／アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂のようなシリコン樹脂又はその変性品（例えばアルキド樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン等による変性品）；弗素樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン；ポリアミド；ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート；ポリウレタン；ポリカーボネート；アミノ樹脂、例えば尿素・ホルムアルデヒド樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0060】

これらの樹脂の中でもトナースペントを防止する点で好ましいのは、アクリル樹脂、シリコン樹脂又はその変性品及び弗素樹脂であり、特にシリコン樹脂又はその変性品が好ましい。被覆層の形成法としては、従来と同様、キャリア核体粒子の表面に噴霧法、浸漬法等の手段で樹脂を塗布すればよい。

【0061】

被覆層中に分散される微粉末は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の粒径のものが好ましい。また、該微粉末は被覆樹脂 100 重量部に対して 2～30 重量部添

加されることが好ましく、特に 5 ～ 2 0 重量部が好ましい。微粉末としては従来より公知のものが使用され、例えばシリカ、アルミナ、チタニア等の金属酸化物やカーボンブラック等の顔料が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。尚、実施例中の「部」は全て重量部を表す。

【 0 0 6 3 】

実施例 1

(トナーの作製)

非線状ポリエステル樹脂 (A)	8 0 部
線状ポリエステル樹脂 (B)	2 0 部
カルナウバワックス	4 . 5 部
カーボンブラック	8 部
含金属モノアゾ染料	3 部

【 0 0 6 4 】

これらの混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで 1 3 0 ℃ の温度で約 3 0 分間加熱溶融し、室温まで冷却後得られた混練物をジェットミルで粉碎分級してトナー母体を得た。

尚、ここで用いた非線状ポリエステル樹脂 (A) 及び線状ポリエステル (B) の物性値は表 - 1 の通りである。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

表 - 1

非線状ポリエステル樹脂 (A)			線状ポリエステル樹脂 (B)		
粘度 (AV)	粘度 (TV)	重量平均分子量 (Mw)	粘度 (AV)	粘度 (TV)	重量平均分子量 (Mw)

【 0 0 6 6 】

軟化温度は降下式フローテスター（島津製作所製）を用いて J I S K 7 2 1 0 1 に記載された方法に準拠して行なった。1 c m³の資料を昇温速度 6℃/m i n で加熱しながら、プランジャーにより 2 0 k g / c m²の荷重を与え、直径 1 m m、長さ 1 m m のノズルを押し出すようにし、これにより、プランジャー降下量-温度曲線を描き、その S 字曲線の高さを h とするとき、h / 2 に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

【 0 0 6 7 】

酸価は J I S K 0 0 7 0 に記載された方法に準拠して測定を行なった。

【 0 0 6 8 】

ガラス転移点は島津製作所製示差走査熱量計 D S C - 6 0 を用いて、1 0℃/分で室温から 2 0 0℃まで昇温した後、降温速度 1 0℃/分で室温まで冷却した後、昇温速度 1 0℃/分で測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインとガラス転移点以上のベースラインの高さ h が 1 / 2 に相当する曲線をガラス転移点 (T g) とする。

【 0 0 6 9 】

次に、前述のトナー母体 1 0 0 部に対し、添加剤としてジクロロジメチルシラン処理された疎水性シリカ R 9 7 2 （日本アエロジル社製、平均一次粒子径 0 . 0 1 6 μ m）0 . 6 部と、オクチルトリメトキシシラン処理された疎水性酸化チタン T 8 0 5 （日本アエロジル社製、平均一次粒子径 0 . 0 2 μ m）0 . 2 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを作製した。このトナーの体積平均粒径は 9 . 5 μ m、5 μ m 以下は 3 1 個数%であった。

【 0 0 7 0 】

こうして得られたトナー 3 g を錠剤成型ダイスに投入し、荷重 6 t にて 1 分間加圧して、直径 4 0 m m の板状トナーペレットを作成した。

【 0 0 7 1 】

このペレットを前述の自動摩擦・摩耗解析装置（協和界面科学社製 D F P M - 1 0 0 0 ）を用いた条件で静止摩擦係数を測定したところ、摩擦係数の値は 0 . 2 5 であった。

【0072】

(キャリア、現像剤の作製)

シリコン樹脂溶液	100部
カーボンブラック	4部
トルエン	100部

これらの処方をもミキサーで30分分散して、被覆層形成液を調製した。

【0073】

これを体積平均粒径 $80\mu\text{m}$ のフェライト1000部の表面に、流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成し、キャリアを作製した。

上記のように作製したトナー4.0部とキャリア96.0部をボールミルにて混合し、二成分現像剤を得た。

【0074】

(評価)

1. フィルミング

上記のように作製した現像剤、トナーを、(株)リコー製複写機imagic MF-200の現像部を改造したフィルミング評価機にセットして常温環境でランニングを行い、2万枚、5万枚及び10万枚後の感光体上フィルミング、及び異常画像(ハーフトーン白帯)の有無を評価した。感光体上フィルミングの評価は目視にて程度を5段階にランク分けし、程度の良い方をランク5、悪い方をランク1とした。またハーフトーン白帯については未発生を◎、発生しているが許容レベルのものを○、NGレベルで発生しているものを×として評価した。

【0075】

2. 定着性

定着ローラーとしてテフロンローラーを使用した(株)リコー製複写機imagic MF-200の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし、定着温度を変えてオフセット発生温度を求めた。尚、コール

・ニップ幅4.5mm、ニップ幅4.5mm、ニップ幅4.5mmの評価条件は紙送りの線速度を50mm/sec、面圧2.0kgf/cm²、ニップ幅4.5mmと設定

した。

【0076】

また、コールドオフセット発生温度及びホットオフセットの評価は以下のよう
な基準で行った。

(コールドオフセット)

良 ◎ : 125℃未満、○ : 125～135℃、□ : 135～145℃、
△ : 145～155℃、× : 155℃以上 悪

(ホットオフセット)

良 ◎ : 201℃以上、○ : 200～191℃、□ : 190～181℃、
△ : 180～171℃、× : 170℃以下 悪

【0077】

実施例 2

実施例 1 において、トナー作製時に、カルナウバワックスの代わりに酸化ライ
スワックスを用いた以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、評価を行った。こ
のときのトナー表面摩擦係数は 0.23 であった。

【0078】

実施例 3

実施例 1 において、トナー作製時に用いたカルナウバワックスの量を 3 部にし
た以外は、実施例 1 と同様にトナーを作製し、評価を行った。このときのトナー
表面摩擦係数は 0.31 であった。

【0079】

実施例 4

実施例 1 において、ロールミルによるトナー混練時の溶融温度を 100℃に変
えた以外は、実施例 1 と同様にトナーを作製し、評価を行った。このときのトナ
ー表面摩擦係数は 0.29 であった。

【0080】

実施例 1 において、トナー作製時に使用する樹脂として、表 1 に示すような
物性値の非線状ポリエステル樹脂 (A)、線状ポリエステル樹脂 (B)、及びハ

イブリッド樹脂 (C) を用い、それぞれの含有量を 4 0 部、4 5 部、1 5 部とした以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、評価を行った。

【0 0 8 1】

【表 2】

表-2

	非線状ポリエステル樹脂 (A)			線状ポリエステル樹脂 (B)			ハイブリッド樹脂 (C)			Tm (A) - Tm (B) ℃
	酸価 (AV) mgKOH/g	軟化点 (Tm) ℃	ガラス転移点 (Tg) ℃	酸価 (AV) mgKOH/g	軟化点 (Tm) ℃	ガラス転移点 (Tg) ℃	酸価 (AV) mgKOH/g	軟化点 (Tm) ℃	ガラス転移点 (Tg) ℃	
実施例 5	31.1	143.2	62.5	38.2	113.4	62.1	24.5	113.5	59.5	29.8
実施例 6	20.8	156.2	63.5	9.8	95.5	56.5	24.5	113.5	59.5	60.7
実施例 7	27.5	148.5	60.0	10.1	98.8	60.5	24.5	113.5	59.5	49.7
実施例 8	16.3	145.1	61.5	2.1	100.8	60.3	16.3	150.2	61.2	44.3

【0 0 8 2】

このときのトナー表面摩擦係数は、それぞれ 0. 3 3、0. 3 2、0. 3 4、0. 3 3 であった。

【0 0 8 3】

比較例 1

実施例 1 において、カルナウバワックスの量を 6 部にした以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、評価を行った。このときのトナー表面摩擦係数は 0. 1 6 であった。

【0 0 8 4】

比較例 2

実施例 1 において、ロールミルによるトナー混練時の溶融温度を 1 6 0℃に変えた以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。このときのトナー表面摩擦係数は 0. 1 8 であった。

【0 0 8 5】

比較例 3

実施例 1 において、トナー母体に添加する疎水性シリカの量を 0. 3% に変えた以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。このときのトナー表面摩擦係数は 0. 1 8 であった。
評価結果を表-3 示す

【0086】

【表3】

表-3

	トナー表面 摩擦係数	フィルミング						定着性	
		2万枚後		5万枚後		10万枚後		■コート オフセット	■ネット オフセット
		耐フィル グ	ハフトン グ	耐フィル グ	ハフトン グ	耐フィル グ	ハフトン グ		
実施例1	0.25	5	◎	5	◎	4	◎	◎	◎
実施例2	0.23	5	◎	5	◎	4	◎	◎	◎
実施例3	0.31	5	◎	5	◎	5	◎	◎	○
実施例4	0.29	5	◎	5	◎	5	◎	◎	○
実施例5	0.33	5	◎	5	◎	5	◎	○	◎
実施例6	0.32	5	◎	5	◎	5	◎	○	◎
実施例7	0.34	5	◎	5	◎	5	◎	◎	◎
実施例8	0.33	5	◎	5	◎	5	◎	◎	◎
比較例1	0.16	2	×	—	—	—	—	◎	◎
比較例2	0.18	3	○	1	×	—	—	◎	◎
比較例3	0.18	4	◎	2	×	—	—	◎	◎

【0087】

【発明の効果】

以上のように、トナーの表面摩擦係数が0.20以上の場合にのみ、良好な耐オフセット性を維持しながらも、長期に渡ってフィルミングを改善することができる。また、本発明の請求項を全て満たす場合には、耐オフセット性、耐フィルミング性共に特に優れた効果が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に渡ってフィルミングを抑制でき、かつオフセットの発生が抑制された静電荷現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を含有する静電荷現像用トナーにおいて、板状に加圧成形した際の表面摩擦係数が0.20以上である。離型剤はカルナウバワックス、モンタンワックス、酸化ライスワックスの少なくとも1種である。離型剤の含有量は結着樹脂に対して5wt%以下である。離型剤の体積平均粒径が10～300 μ mである。結着樹脂が非線状にポリエステル樹脂(A)と線状ポリエステル樹脂(B)とハイブリッド樹脂(C)を含有する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
氏 名	株式会社リコー